

51

Int. Cl.:

C 08 d, 5/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b3, 5/02

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2140 949

Aktenzeichen: P 21 40 949.4

Anmeldetag: 16. August 1971

Offenlegungsrag: 1. März 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zum Herstellen von elastischen Formkörpern, insbesondere Kfz-Reifen durch Gießen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Phoenix Gummiwerke AG, 2100 Hamburg

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Meyer, Reinhard, Dr., 2101 Meckelfeld;  
Steeg, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 2101 Westerhof

DT 2140949

Verfahren zum Herstellen von elastischen  
Formkörpern, insb. Kfz-Reifen durch Gies-  
sen

-----

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von elastischen Formkörpern, insb. Kfz-Reifen durch Gießen.

Bei der Herstellung von elastischen Formkörpern, wie beispielsweise Reifen, Puffern, Gummimetallfederelementen, ist in der Regel bei der Verwendung von üblichen Kautschukmischungen ein beträchtlicher Aufwand erforderlich, um den Rohling zu erstellen und den fertigen Formkörper mit den gewünschten unterschiedlichen Eigenschaften in seinen verschiedenen Bauteilen zu erhalten. Insbesondere bei Reifen ist daher verschiedentlich vorgeschlagen worden, den Reifenkörper durch Gießen von Kunststoffen herzustellen, Dabei wird von einem flüssigen Reaktionsgemisch ausgegangen, das später unter Vernetzung aushärtet.

Derartige aus elastischem Kunststoff, wie z.B. Polyurethan hergestellten Reifen und ähnlich stark beanspruchte Formkörper konnten jedoch nicht zur allseitigen Zufriedenheit hergestellt werden, da die Eigenschaften den Anforderungen nicht in allen Bereichen entsprachen. Beispielsweise soll dabei für den Reifen eine hohe Rutschfestigkeit auf seiner Unterlage, eine relativ geringe Wärmebildung beim Gebrauch, ein auf gute Fahreigenschaften abgestimmtes elastisches Verhalten beim Ablauf und eine hohe Kilometer-

2

leistung erhalten werden. Diese Anforderungen stellen an den Aufbau des zur Anwendung kommenden Kunststoffes so große Anforderungen, daß sie in der Regel nicht in ausreichendem Maße auf breiter Basis erreicht werden können. Wichtig ist es daher, im Rahmen der der Erfindung zugrundeliegenden Aufgabe, von einer flüssigen Reaktionsmasse als Ausgangsbasis auszugehen, die sich in ihren Eigenschaften durch entsprechende Bestandteile in der gewünschten Weise auf die Anforderungen einstellen läßt.

Die Lösung dieser Aufgabe konnte erfindungsgemäß überraschenderweise dadurch erhalten werden, daß im wesentlichen eine flüssige Masse folgender Zusammensetzung unter Erhitzen auf 100 bis 180° C zur Umsetzung gelangt. Die mit A, B, C bezeichneten Massenbestandteile sind dabei wie folgt:

- A) Polybutadiene und/oder Polyisoprene und weitere Homologen mit einem Mol.-Gew. von 2000 bis 20000 und endständigen Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen.
- B) Bis-cyclohexenoxide, in denen die Cyclohexanringe durch eine Esterkette miteinander verknüpft sind.
- C) 1,2-Dicarbonsäureanhydride des Cyclohexans und/oder Cyclohexens.

Bei diesen Massen kommen auf 1 Äquivalent A je 2 bis 20 Äquivalente B und C, wobei sich vorzugsweise B und C um höchstens zwei Äquivalente unterscheiden sollen.

/3

309809/0936

Dabei sind die Äquivalente zu A auf die Carboxyl- bzw. Hydroxylgruppen, das Äquivalent zu B auf die Epoxydgruppen und das Äquivalent zu C auf die Anhydridgruppen bezogen. Bei den unter A genannten Polydienen können gegebenenfalls auch Carboxyl- oder Hydroxylendgruppen tragende Polymerisate des Demethylbutadiens, Piperylens oder Chloroprens Anwendung finden, soweit sie ein niederes Molekulargewicht aufweisen und bei Raumtemperatur flüssigen Charakter besitzen. Ferner können die flüssigen Polymeren A der genannten Diene auch Copolymere mit bis zu 30 % Styrol, Acrylnitril, Acrylsäureester, Fumarsäureester usw. sein. Es kommen auch gesättigte Polyester und Polyäther für das System A, B, C in Betracht, sofern dies mit dem gewünschten Eigenschaftsbild vereinbar ist. Die Carboxyl- oder Hydroxylendgruppen tragenden Polybutadiene sind jedoch in der Anwendung bevorzugt.

Durch die Variationsfähigkeit in den genannten Grenzen kann einerseits eine Kettenverlängerung und andererseits eine Vernetzung in sehr guter gesteuerter Gestaltung erreicht werden, wobei die Dicarbonsäureanhydride jeweils eine stärkere Steuerung hinsichtlich der Flexibilität der Ketten bewirken. Eine Steigerung kann sogar noch dadurch erreicht werden, daß Monoepoxyde zusätzlich zur Anwendung kommen. Beispiele sind Styroloxyd, Cyclohexenoxyd, Phenoxy-propenoxyd. Dadurch wird bei Beachtung der Grenzen für die Äquivalente eine verbesserte Flexibilität bei größerer Temperaturunempfindlichkeit bewirkt. Die Komponenten B und C lassen sich als Harzanteil ansehen. Sie ergeben bei optimaler Einstellung einen erheblichen Verstärkungseffekt hinsichtlich Festigkeit und Abrieb, so daß man unter Umständen auf den Zusatz von verstärkenden Füllstoffen, wie Ruß, verzichten kann.

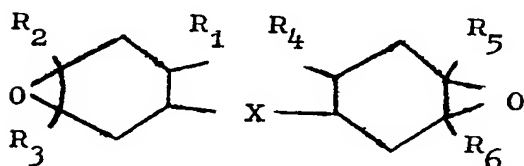
4

Darüber hinaus kann man mit dem Harzanteil die Steifigkeit des gehärteten Materials so regulieren, daß die Herstellung von Reifen ohne Gewebe oder Cordeinlagen möglich ist.

Die Dicarbonsäureanhydride gemäß C sind durch Diensynthese nach Diels und Alder und anschließende Hydrierung leicht zugänglich. Auch die Epoxyde können durch Diels-Alder-Umsetzung und anschließende Epoxydierung relativ leicht erhalten werden, wodurch das Endprodukt in wirtschaftlicher Weise herstellbar ist.

Zu den als Komponente B verwendeten Bis-cyclohexenoxyden sei auf die folgende chemische Struktur hingewiesen:

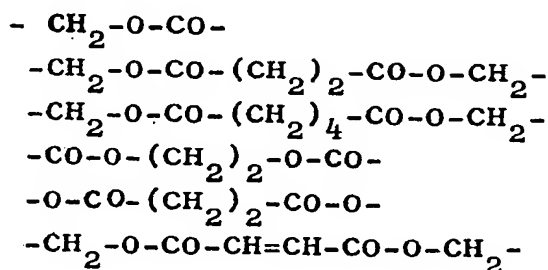
Allgemeine Formel:



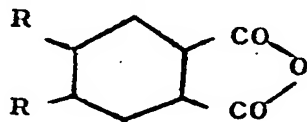
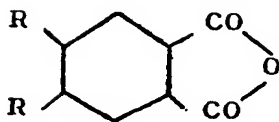
$R_1-R_6 = \text{H oder Methyl-}$

Beispiele für

-X- =



Beispiele zur Komponente C sind



R = H oder Methyl-

309809/0936

5

Zur Verarbeitung der Massen können Rotations- oder Schleudergußformen Verwendung finden, so daß sich ein schichtartiger Aufbau durchführen läßt. Dabei wird jeweils die den Schichten zukommende Eigenschaftscharakterisierung durch entsprechende Dosierung der Komponenten A bis C vorgenommen. Werden zur Erzeugung der Gießmasse höhere Molekulargewichte in bezug auf die Komponente A verwendet, so sollte auch die Anzahl an Äquivalenten in bezug auf B und C im oberen Grenzbereich liegen. Bei einem Butadienmolgewicht von 12000 werden demnach etwa 8 bis 10 Äquivalente von B und C zur Anwendung kommen. Als Endgruppen der Polydiene sind außer Carboxyd und Hydroxyl auch andere Endgruppen, wie z.B. Mercaptan anwendbar, sofern die damit verbundenen Nebenerscheinungen nicht dem Einsatz entgegenstehen. Der angegebenen Verwendung von Carboxyl- und Hydroxylgruppen ist jedoch der Vorzug zu geben.

Die Umsetzung der Komponenten A bis C kann durch Anwendung von an sich bekannten Zusätzen beschleunigt werden. Hierzu gehören beispielsweise tertiäre Amine, heterocydische Amine, quaternäre Ammoniumsalze. Weiter sind zusätzlich verwendbar die Salze oder Komplexsalze von Metallen wechselnder Wertigkeit, wie Nickel, Chrom, Zinn und Eisen. Die für Epoxyde allein bekannten Beschleuniger lassen sich auch ohne Störungen bei der eingangs umrissenen Umsetzung anwenden. Ebenfalls können alkylierte Phenole, Bisphenole und/oder sekundäre aromatische Amine und Diamine zugesetzt werden, um die Alterungsbeständigkeit zu steigern.

Weiterhin kann für bestimmte Bereiche eine Verfestigung des Materials in der festgelegten Richtung auch noch dadurch erreicht werden, daß der noch flüssigen Reaktionsmasse Fasern aus Glas, Stahl, Polyester, Polyamide oder Reyon zugesetzt werden.

/6

309809/0936

6

Die Schnittlänge beträgt vorzugsweise 1 bis 3 mm und die Zusatzmenge zwischen 5 und 20 % bezogen auf den Anteil an Polybutadien in der Reaktionsmasse. Obschon an sich für die Masse eine Abriebfestigkeit beträchtlicher Größenordnung ohne Ruß erreicht werden kann, ist es dennoch möglich, aktive oder inaktive Füllstoffe zuzusetzen. Die weitgehende transparente Masse läßt sich durch Farbstoffe in Pigmentform in der gewünschten Farbe einfärben.

Beispiel 1

Von folgenden Materialien wird ausgegangen:

- A) Flüssiges Polybutadien mit Carboxylendgruppen und einem mittleren Polymerisationsgrad von 90. Das Äquivalentgewicht (berechnet aus dem titrierten Carboxylwert) beträgt 2380.
- B) Epoxycyclohexyl-methylester der Epoxycyclohexancarbonsäure. Das Äquivalentgewicht (berechnet aus dem titrierten Epoxydwert) beträgt 140,5.
- C) 4-Methyl-cyclohexan-dicarbonsäureanhydrid. Äquivalentgewicht: 168 (berechnet aus der titrierten Säurezahl A, B, C).

Äquivalent-Verhältnis: 1/5/4 für den nachfolgenden Ansatz.

Polybutadien (A)	100 g
Bis-cyclohexenoxyd (B)	30 g
Anhydrid (C)	28 g

7

Die drei - bei Raumtemperatur flüssigen - Bestandteile werden in einem Rotationsverdampfer 15' bei 80° C durch langsames Rotieren gut gemischt, wobei zur Entfernung von Luftblasen kurzzeitig schwaches Vakuum angelegt wird. Dann wird 1 ml Butyl-imidazol als Härtungskatalysator zugesetzt und 5' weiter gemischt. Die Gießmasse wird dann in eine mit Teflon (Polytetrafluoräthylen) eingesprühte Eisenblech-Plattenform (135 x 155 mm) mit schrägen Seitenwänden gegossen und im Trockenschrank 4 Stdn. bei 100° gehärtet. Die 8 - 9 mm starke Platte wird gespalten auf 2 mm bzw. 6 mm und die für die Messung der physikalischen Eigenschaften erforderlichen Prüfkörper ausgestanzt oder ausgeschnitten. Das gehärtete Material hatte ein spez. Gewicht von 1,01 g/cm<sup>3</sup>. Der Benzolextrakt betrug 3,0 %, woraus zu entnehmen ist, daß die Bestandteile praktisch vollständig abgebunden sind. Die Volumquellung in Fahrbenzin: 120%.

Die Prüfung der mechanischen Daten ergab folgende Werte:

Bruchfestigkeit:	140 kg/cm <sup>2</sup>
Bruchdehnung:	150 %
Shore-Härte (A):	85
Rückprallelastizität:	45 %
Abrieb (n. DIN 53516):	190

2 mm starke und 25 mm breite Streifen zeigten bei einer Dauerbiegeprüfung in der De Mattia-Maschine nach 500 Kilocyclen noch keinen Bruch und keine Risse.

Diese Gießmasse ist für die Herstellung einer cordfreien Karkasse in einem Gießreifen geeignet, da sie die nötige Steifheit und trotzdem Biegetüchtigkeit aufweist.

/8

309809/0936



8

Beispiel 2

Dieselben Ausgangsstoffe wie in Beispiel 1, aber  
in einem anderen Äquivalentverhältnis (1/6/4)

Polybutadien (A)	100 g
Bis-cyclohexenoxyd (B)	35,5g
Anhydrid (C)	28 g
Butyl-imidazol	1 g

Die Bestandteile wurden, wie in Beispiel 1, durch  
Rotation bei 80° C gemischt, die gut gießbare Masse  
in eine Plattenform gegossen und 15' bei 140° C ge-  
härtet und anschließend 2 Stunden bei 100° C nachge-  
tempert.

Benzolextrakt:	4,3 %
Shore-Härte A:	62
Druckverformungsrest bei 70° C n. DIN:	17 %

Beispiel 3:

In diesem Beispiel wird ein anderes Bis-cyclohexenoxyd  
(B 2) eingesetzt, und zwar der Epoxycyclohexyl-methyldi-  
ester der Adipinsäure (Äquivalent-Gewicht: 212,5).  
Äquivalent-Verhältnis (A/B/C) = 1/5/4.

Polybutadien (A 1)	100
Bis-cyclohexenoxyd (B 2)	45
Anhydrid (C 1)	28
Butyl-imidazol	1
Chrom-III-diisopropylsalicylat	0,5

Gemischt wie in Beispiel 1 und 2.  
Härtung: 20'/140° + 4 Stunden/100° getempert.

9

Bruchfestigkeit	114 kg/cm <sup>2</sup>
Druchdehnung	200 %
Modul b. 100 % Dehnung	52 kg/cm <sup>2</sup>
Shore-Härte A	89
Rückprallelastizität	36 %
Weiterreißfestigkeit n. Graves	16 kg/cm
Benzolextrakt	3,8 %
spez. Gewicht	1,01 g/cm <sup>3</sup>

Beispiel 4

	a)	b)
Polybutadien (A 1)	100	100
Bis-cyclohexenoxyd (B 1)	24	24
Anhydrid (C 1)	21	21
2,2'-Methylen-bis-(4-methyl- 6-tert.-butyl-phenol) (Alterungsschutzmittel BKF der Farbenfabriken Bayer)	0,5	-
N-Phenyl-N'-isopropyl- p-phenylendiamin (Alterungsschutzmittel 4010 NA der Farbenfabriken Bayer)	1	-
Butyl-imidazol	1	1
Zinnoctoat	0,25	0,25

Äquivalentverhältnis: 1/4/3

Härtung: 10'/140° (a), 15'/140° (b), 2 Stunden bei 100°C  
nachgetempert.

Aus den Platten wurden 2 mm starke und 25 mm breite Strei-  
fen hergestellt, die im Ozonschrank bei 200 pphm Ozon und  
Raumtemperatur in stark gebogenem Zustand geprüft wurden.

/10

309809/0936

10

Die Probe b war bereits nach 6 Stunden vollkommen durchgebrochen, während die Probe a nach 48 Stunden weder Bruch noch Risse zeigt. Dieser Versuch beweist, daß die üblichen hochwirksamen Alterungsschutzmittel, die in normalen Natur- und Synthesekautschuk eingesetzt werden, auch bei diesem Gießgummisystem wirksam bleiben. Sie werden durch die anderen Mischungsbestandteile nicht unwirksam gemacht und stören auch nicht den Härtungsprozeß, sondern beschleunigen ihn sogar leicht.

Beispiel 5

In diesem Beispiel werden zwei weitere Prepolymere eingesetzt, und zwar:

A 2 ein flüssiges Copolymer aus Butadien und Acrylnitril (20% Acrylnitrilgehalt mit endständigen Carboxylgruppen.

Mittl. Polymerisationsgrad: 60  
(berechnet aus der Säurezahl)

Äquivalentgewicht: 1920

A 3 ein Copolymer aus Butadien und Acrylnitril (15 % Acrylnitrilgehalt) mit endständigen Hydroxylgruppen.

Mittl. Polymerisationsgrad: 83  
(berechnet aus der Hydroxylzahl)

Äquivalentgewicht: 1670

/11

309809/0936

M

Ansätze

Äquivalent-Verhältnis (A/B/C)	1/4/3,4	1/5,5/4,5	1/3,5/3,0	1/4,8/4,0
	a)	b)	c)	d)
Polybutadien-acrylnitril (A2)	100	100	-	-
Polybutadien-acrylnitril (A3)	-	-	100	100
Biscyclohexenoxyd (B1)	30	40	30	40
Anhydrid (C1)	30	40	30	40
Butyl-imidazol	1	1	1	1
Chrom(III)-diisopropylsalicylat	0,25	0,25	0,25	0,25
Härtung	-----10' / 150°C-----			
Nachtemperung	-----2 Std. / 100°C-----			
spez. Gewicht	1,05	1,06	1,04	1,05
Bruchfestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> )	131	142	107	136
Bruchdehnung	140	100	160	110
Shore-Härte A	89	95	68	84
Rückprallelastizität (%)				
bei 20°C	29	42	24	26
bei 100°C	35	32	49	40
Schubmodul =				
1000 kg/cm <sup>2</sup> und Torsionsprüfgerät				
nach Schmieder-Wolf bei °C	-6°	+ 20°	-20°	-10°
Benzolextrakt (%)	2,4	1,6	8,5	6,1

Dieses Material ist geeignet zur Herstellung von treibstoff-, öl- und fettbeständigen Gummiartikeln.

12

Beispiel 6

Polybutadien (A1)	100
Bis-cyclohexenoxyd	30
Cyclohexen-dicarbonsäure-anhydrid (Diels-Alder-Addukt aus Butadien und Maleinsäureanhydrid) (C2)	26
Dimethylbenzylamin	2

Äquivalent-Verhältnis: 1/5/4

15' bei 140° gehärtet und 4 Stunden/70° nachgetempert.

Spez. Gewicht	1,02
Bruchfestigkeit	74 kg/cm <sup>2</sup>
Bruchdehnung	140 %
Modul bei 100 % Dehnung	52 kg/cm <sup>2</sup>

Dieser Ansatz muß bei 100° C gemischt werden, da das Anhydrid C 2 fest ist und erst bei ca. 100° schmilzt.

Beispiel 7

	a)	b)
Polybutadien (A 1)	100	100
Biscyclohexenoxyd (B 1)	24	24
Phenoxy-propenoxyd (D 1)	6	-
Styroloxyd (D 2)	-	5
Anhydrid (C 1)	28	28
Cetyl-trimethyl-ammoniumbromid	1	1

Äquivalent-Verhältnis (A/B/D/C) 1/4/1/4 1/4/1/4

Härtung: 4 Stunden bei 100° C.

Spez. Gewicht	1,01	1,01
Bruchfestigkeit	84 kg/cm <sup>2</sup>	114
Bruchdehnung	180 %	180
Modul (200%)	53	55
Weiterreißfestigkeit n. Graves	9 kg/cm	10
Shore-Härte A	84	88
Rückprallelastizität	30%	39

309809/0936

13

Beispiel 8

Polybutadien (A 1)	100	100
Bis-cyclohexenoxyd (B 1)	24	24
Anhydrid (C 1)	21	21
Butylimidazol	1	1
Glasfaserschnitt (3 mm)	8	-
Polyesterfaserschnitt (2 mm)	-	5

Obige Bestandteile wurden im Rotationsverdampfer bei langsamer Drehung unter Vakuum bei 80°C gemischt. Die geschnittenen Fasern verteilten sich gleichmäßig und luftfrei in der Masse. Die Platten - 15'/140°C gehärtet - zeigten eine erheblich erhöhte Steifigkeit, vor allem die Platte mit der Glasfaser.

Beispiel 9

Die beiden folgenden Beispiele sollen zeigen, daß das beanspruchte "Anhydrid-System" auch auf andere Prepolymere als Polydiene anwendbar ist.

Poly-äthylen-adipat Hydroxyl-terminiert (Äquivalent-Gew. ~ 1000)	100	-
Poly-propylenoxyd hydroxyl-terminiert (Äquivalent-Gew. ~ 1000)	-	100
Bis-cyclohexenoxyd (B 1)	56	56
Anhydrid	50	50
Butyl-imidazol	1	1
Zinn-octoat	0,25	0,25
Äquivalent-Verhältnis	1/4/3	1/4/3

Härtung: 15'/140°C

Nachtemperung: 12 Stdn./80°C

/14

309809/0936

**A4**

Spez. Gewicht	1,22	1,11
Bruchfestigkeit (kg/cm <sup>2</sup> )	67	39
Bruchdehnung (%)	130	120
Modul (100%) (kg/cm <sup>2</sup> )	47	31
Shore-Härte A	76	74
Rückprallelastizität		
bei 20°C	13	14
bei 100°C	45	32

AS

P a t e n t a n s p r ü c h e  
-----

1. Verfahren zum Herstellen von elastischen Formkörpern, insbesondere Kfz-Reifen durch Gießen, dadurch gekennzeichnet, daß flüssige Massen folgender Zusammensetzung unter Erhitzen auf 100 - 180° C zur Umsetzung gelangen
  - A) Polybutadiene und/oder Polyisoprene und weitere Homologe mit einem Mol.-Gew. von 2000 bis 20000 und endständigen Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen oder gegebenenfalls Mercaptangruppen,
  - B) Bis-Cyclohexenoxyde, in denen die Cyclohexanringe durch eine Esterkette miteinander verknüpft sind,
  - C) Dicarbonsäureanhydride des Cyclohexans und/oder Cyclohexensund wobei auf ein Äquivalent A je 2 bis 20 Äquivalente B und C kommen und das Äquivalent zu B sich von dem Äquivalent zu C um höchstens 2 Äquivalente unterscheidet und die Äquivalente zu A auf Carboxyl- bzw. Hydroxylgruppen, das Äquivalent zu B auf Epoxydgruppen und das Äquivalent zu C auf Anhydridgruppen bezogen ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei höheren Molgewichten von A die Anzahl von Äquivalenten an B und C im oberen Grenzbereich liegt und bei niedrigen Molgewichten im unteren Grenzbereich liegt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsmasse zusätzlich Monoepoxyde zugesetzt sind.



Deutsches Patentamt  
M ü n c h e n 2

2140949

9.8.1971

16

16

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Masse in Gegenwart von tertiären Aminen, heterocydischen Aminen oder quaternären Ammoniumsalzen und gegebenenfalls zusätzlich von Salzen oder komplexen Verbindungen von Metallen mit wechselnder Wertigkeit erfolgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Masse alkylierte Phenole, Bisphenole und/oder sekundäre aromatische Amine und/oder N,M'-p-Phenylendiaminderivate zugesetzt werden.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Masse geschnittene Fasern aus Glas, Stahl, Polyester, Polyamid, Reyon, Cellulose zugesetzt werden.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Masse Füllstoffe, Farbstoffe zugesetzt werden.

309809/0936